

⑫ 公開特許公報(A) 平3-170646

⑪ Int.Cl.<sup>1</sup>  
C 22 F 1/08  
// C 22 C 9/04

識別記号 庁内整理番号  
K 8015-4K  
8015-4K

⑬ 公開 平成3年(1991)7月24日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑭ 発明の名称 結晶粒が微細でかつ低強度な銅合金の製造方法

⑮ 特 願 平1-306544

⑯ 出 願 平1(1989)11月28日

⑰ 発 明 者 東 江 民 夫 神奈川県高座郡寒川町倉見3番地 日本鋳業株式会社倉見工場内

⑱ 出 願 人 日本鋳業株式会社 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

⑲ 代 理 人 弁理士 小松 秀岳 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

結晶粒が微細でかつ低強度な銅合金の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) Zn: 25~45重量%、残部Cu及び不可避免的不純物からなる合金材料を75%以上の加工度で冷間圧延後、最終焼鈍により結晶粒度を0.015mm以下にすることを特徴とする結晶粒が微細でかつ低強度な銅合金の製造方法。
- (2) Zn: 25~45重量%及びPb、Fe、Sn、Al、Mn、Ni、P、As、Te、Cr、Co、Zr、V、Be、Cd、Si、B、In、Ti、Mg、Hf、Geよりなる群より1種又は2種以上を0.005~2.0重量%含み、残部Cu及び不可避免的不純物からなる合金材料を75%以上の加工度で冷間圧延後、最終焼鈍により結晶粒度を0.015mm以下にすることを特徴とする結晶粒が微細でかつ低強度な銅合金の製造方法。

(3) Zn: 25~45重量%、残部Cu及び不可避免的不純物からなる合金材料を75%以上の加工度で冷間圧延後、最終焼鈍で結晶粒度が0.015mm以下となるように調整した後、更に1~15%の冷間圧延を施すことを特徴とする結晶粒が微細でかつ低強度な銅合金の製造方法。

(4) Zn: 25~45重量%及びPb、Fe、Sn、Al、Mn、Ni、P、As、Te、Cr、Co、Zr、V、Be、Cd、Si、B、In、Ti、Mg、Hf、Geよりなる群より1種又は2種以上を0.005~2.0重量%含み、残部Cu及び不可避免的不純物からなる合金材料を75%以上の加工度で冷間圧延後、最終焼鈍で結晶粒度が0.015mm以下となるように調整した後、更に1~15%の冷間圧延をすることを特徴とする結晶粒が微細でかつ低強度の銅合金の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、排水器、給水加熱器、蒸留器、冷

BEST AVAILABLE COPY

器、通水装置などの熱交換器用の材料として、特に自動車等に用いられるラジエーターのタンク、チューブ、フィン等の材料として最適な黄銅及び黄銅系銅合金の製造方法に関するものである。

#### 【従来の技術】

従来、ラジエーターに使用されている銅合金材料としては、Cu 85重量%、Zn 15重量%からなる黄銅が知られている。しかし、ラジエーターは冷却媒体と常時接触しており、又、自動車走行中は排気ガス、塵分を含む海岸大気等には工場排気のSO<sub>2</sub>ガス等にさらされており、これら腐食環境により黄銅は応力腐食割れや脱亜鉛腐食が起き、これが大きな問題になっている。更に又、近年特にラジエーターチューブには従来のカシメによるロックシームチューブに代って、コスト低減と生産効率の向上の面から高周波誘導溶接あるいは高周波抵抗溶接による銅合金溶接管が採用されるようになってきた。しかし、銅合金溶接管は、その溶接組織の特長

性からその溶接部は他の部分と比較して耐食性が大幅に劣るという欠点をもっている。

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、上記の問題点について種々研究を行った結果、結晶粒度を微細にすることが、溶接部の割れの減少及び耐食性特に耐応力腐食割れ性の向上に有効な方法であることが明らかになった。しかし、銅合金の結晶粒を微細にすると、強度が向上し、それに伴ないチューブ、フィン等への成形時の負荷や金型の摩耗の増加及び成形性の低下等が問題になっていた。

このような状況から、本発明では結晶粒が微細でかつ結晶粒の微細化に伴う強度向上の起らない成形性に優れた材料を提供しようとするものである。

#### 【課題を解決するための手段】

本発明は、Zn : 25~45重量%あるいは更にPb、Fe、Sn、Al、Mn、Ni、P、As、Te、Cr、Co、Zr、V、Be、Cd、Si、B、In、Ti、Mg、Hf、

Geよりなる群より1種又は2種以上を0.005~2.0重量%含有、残部Cu及び不可避免的不純物からなる合金材料を75%以上の加工度で冷間圧延後、最終焼鈍により結晶粒度を0.015mm以下とすることを特徴とする結晶粒が微細でかつ低強度な黄銅あるいは黄銅系銅合金の製造方法並びに上記組成の合金材料を75%以上の加工度で冷間圧延後、最終焼鈍で結晶粒度が0.015mm以下となるように調整した後、更に1~15%の冷間圧延を施すことを特徴とする製造方法である。

かかる本発明を構成する合金成分及び他の構成要件の限定理由を説明する。

CuとZnとは本発明を構成する合金の基本材料となるもので、加工性、機械的強度に優れていると共に、熱伝導性にも優れている。Zn含有量を25~45重量%とする理由は、Zn含有量が25重量%未満では加工性が悪くなり、又はんだ付け性が低下するため、45重量%を超えるとCu-Zn合金におけるβ相の析出が顕著

になり、耐食性及び冷間加工性が悪くなるためである。

Pb、Fe、Sn、Al、Mn、Ni、P、As、Te、Cr、Co、Zr、V、Be、Cd、Si、B、In、Ti、Mg、Hf、Geよりなる群より1種又は2種以上を0.005~2.0重量%含有する理由は、素材及び溶接部の耐食性を改善するため、0.005重量%未満では耐食性の改善が認められず、又、2.0重量%を超えて含有してもその効果が飽和して、加工性を劣化させるためである。

更に、最終焼鈍前の冷間圧延の加工度を75%以上にした理由は、最終焼鈍後の強度を低下させ、成形性を改善するため、加工度が75%未満ではその効果が認められないためである。

最終焼鈍により結晶粒度を0.015mm以下にする理由は、結晶粒を小さくすることが、耐食性特に耐応力腐食割れ性の向上に有効であること、更に高周波誘導溶接あるいは高周波抵抗溶接によって起る溶接割れは溶融した母材金属と接触

していると粒界が脆化することが原因であるが、結晶粒度を小さくすることによりこのような現象を大幅に抑制することが可能となるためである。結晶粒度が $0.015\mu\text{m}$ を超えると溶接割れが発生し易くなり、又、耐応力腐食割れ性の劣化が認められるためである。

そして、本発明において、最終焼鈍した後1~15%の加工度で冷間圧延を施す理由は、冷間圧延を施すことにより、はんだ付け性を向上させるためであるが、加工度が1%未満でははんだ付け性の向上が認められず、又、15%を超えると機械的強度が高くなり、成形性特にラジエーターチューブで加工時の成形性が劣化するためである。

#### 【実施例】

次に本発明の実施例を説明する。

第1表に示す諸組成の合金を高周波溶解炉にて大気あるいは不活性雰囲気中で溶解、鋳造し、熱間圧延後、冷間圧延と焼鈍をくり返し中間板厚の素材とした。これを $500^{\circ}\text{C}$ で30~60分焼鈍

を行った後、第1表に示す加工度で冷間圧延し、厚さ $0.1\text{mm}$ の板とした。これを更に $500^{\circ}\text{C}$ で60~900秒熱処理し、第1表に示す結晶粒度に調整した。又、1部の試料については更に冷間圧延を行った。

このような試料の評価として素材の強度、エリクセン値、応力腐食割れ試験結果、溶接割れ発生に対する耐性及びはんだ付け性を第1表に示す。

なお、応力腐食割れ試験としては、JISコニカルカップ試験工具の17型円筒平底ポンチを用い、絞り比2.0のカップを作り、これを水酸化ナトリウムと塩化アンモニウムで作ったpH10のアンモニア雰囲気中に曝露して割れ開始までの時間を測定した。

溶接割れが発生することに対する耐性についての試験は第1表に示される合金を第1図に示されるようにパイプ1状に加工し(内径 $a$ : $20\text{mm}$ 、外径 $b$ : $22\text{mm}$ 、長さ: $10\text{mm}$ )、これを同一組成の融点 $+50^{\circ}\text{C}$ に保持された熔融金属に3秒

間浸漬し、その後取り出して保持炉中で付着している金属が溶融している状態で第2図に示すように、パイプ1を加熱保持炉4内で支持台3にて保持し、重さ $200\text{gv}$ の自由落下体を落下距離 $c$ : $50\text{mm}$ で落下させて衝撃を加えた。その時変形したパイプ断面を顕微鏡によって観察し、粒界破壊の有無を確認し、これをもって溶融割れに対する耐性を評価した。

又、はんだ付け性は直径 $80\text{mm}$ 、高さ $80\text{mm}$ の円筒形のつぼにSn20%-Pb80%からなるはんだを $230^{\circ}\text{C}$ に加熱して溶湯を作り、その中に降下速度 $25\text{mm/sec}$ でサンプル(表面を清浄にした幅 $10\text{mm}$ 、長さ $50\text{mm}$ の形状)を浸漬したときはんだ浴からサンプルが受ける浮力とはんだ浴に引き込まれる力が平衡に達するまでの時間を測定し、評価した。

表1表

No.	化学成分(重量%)			引張強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)	断面収縮率 (%)	引張強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)	断面収縮率 (%)	成形形状	成形後の寸法 (mm)
	Cu	Zn	銅成分								
本 発 明	1	28.9	-	99	0.003	無	41.4	38.5	13.4	10.5	延性変形
	2	34.6	-	85	0.005	無	41.5	41.1	13.6	7.0	延性変形
	3	34.6	-	85	0.005	有(3)	42.7	39.9	13.4	6.5	延性変形
	4	41.2	-	80	0.010	無	42.1	45.2	13.8	5.0	延性変形
	5	35.3	0.04Ti	78	0.008	無	42.0	43.1	13.6	7.0	延性変形
	6	30.1	0.29Si, 0.12Fe, 0.02Pb, 0.02P, 0.19Sn, 0.48Al	80	0.010	無	42.2	44.8	13.6	11.5	延性変形
	7	29.7	-	90	0.005	無	41.2	40.5	13.5	10.5	延性変形
	8	27.5	-	90	0.005	無	41.8	41.9	13.8	11.5	延性変形
	9	27.5	1.05Sn, 0.04As	90	0.005	有(5)	44.1	39.2	13.4	10.0	延性変形
	10	39.2	0.25Co, 0.03Te, 0.15Zr	78	0.008	無	43.0	43.6	13.7	6.0	延性変形
	11	34.6	0.02P	85	0.005	無	41.9	39.6	13.6	6.0	延性変形
	12	34.6	0.02P	85	0.005	有(8)	45.0	38.0	13.2	5.0	延性変形
	13	35.1	0.12In, 0.10Mg	93	0.003	無	42.6	38.8	13.4	8.0	延性変形
	14	30.4	0.08V, 0.05Co, 0.15Ba, 0.04Cd	90	0.005	無	43.1	41.7	13.5	10.0	延性変形
	15	40.6	0.21Cr, 0.04B, 0.05Hf	85	0.008	無	42.8	43.5	13.8	5.5	延性変形
	16	30.1	0.42Ni, 0.10As	90	0.005	無	41.8	41.0	13.5	10.5	延性変形
比 較 合 金	17	28.9	-	70	0.003	無	44.2	33.2	12.7	10.0	延性変形
	18	34.6	-	50	0.005	無	44.8	34.8	12.9	7.0	延性変形
	19	41.2	-	43	0.010	無	45.4	38.9	13.2	5.0	延性変形
	20	30.1	0.29Si, 0.12Fe, 0.02Pb, 0.02P, 0.19Sn, 0.48Al	80	0.010	無	45.8	38.2	13.1	12.0	延性変形

表1表つづき

No.	化学成分(重量%)			引張強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)	断面収縮率 (%)	引張強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)	断面収縮率 (%)	成形形状	成形後の寸法 (mm)
	Cu	Zn	銅成分								
比 較 合 金	21	28.7	0.35Mn, 0.15Ni	50	0.005	無	44.1	35.8	12.8	10.5	延性変形
	22	27.5	1.05Sn, 0.04As	64	0.005	無	44.6	37.1	13.0	11.0	延性変形
	23	34.6	0.02P	33	0.005	無	45.0	34.2	12.9	6.0	延性変形
	24	34.6	0.02P	33	0.005	有(8)	47.8	30.8	12.4	5.0	延性変形
	25	28.9	-	50	0.040	無	32.7	59.8	14.0	5.0	粒界破壊
	25	34.6	-	85	0.045	無	33.8	62.1	14.4	3.0	粒界破壊
	26	35.3	0.04Ti	78	0.035	無	34.8	58.8	14.1	3.5	粒界破壊
	27	39.2	0.25Co, 0.03Te, 0.15Zr	78	0.040	無	35.6	60.1	14.2	3.0	粒界破壊
	28	40.6	0.21Cr, 0.04B, 0.05Hf	85	0.025	無	37.2	51.4	13.9	3.0	粒界破壊
	29	15.4	-	90	0.008	無	38.6	35.6	12.7	48.0	延性破壊
比 較 合 金	30	19.8	0.15In, 0.06Mg	85	0.005	無	38.7	35.1	12.9	27.5	延性破壊

第1表から明らかなように、本発明の合金はすべての特性において満足すべき結果を得たが、比較合金No.17~24はそれぞれ本発明合金No.1,2,4,6,7,8,11,12と合金組成、結晶粒度は同じだが、最終焼鈍前加工度が低いため、本発明合金に比べ引張強さが高く、エリクセン値が低くなっている。又、比較合金No.25~29はそれぞれ本発明合金No.1,2,5,10,15と合金組成、最終焼鈍前加工度は同じだが、結晶粒度が大きいため、本発明合金に比べ耐応力腐食割れ性が悪く、又、溶接割れ性の試験において境界破壊をおこしており、耐溶接割れ性が悪い。又、比較合金No.30,31はZn含有量が少ないため、成形性、はんだ付け性が悪い。更に、本発明合金No.3,9,12と比較合金24は本発明合金No.2,8,11と比較合金No.23にスキンプスの冷間圧延を行うことによりはんだ付け性が改善されている。

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明は低強度で優れ

た成形性を有し、かつ耐応力腐食割れ性、耐溶接割れ性及びはんだ付け性を有し、熱交換器特にラジエーターのタンク、プレート、チューブ用合金として最適な材料を提供することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は耐溶接割れ性の試験に用いる厚さ0.1mmの合金パイプの断面図、第2図は耐溶接割れ性の試験装置の概略説明図である。

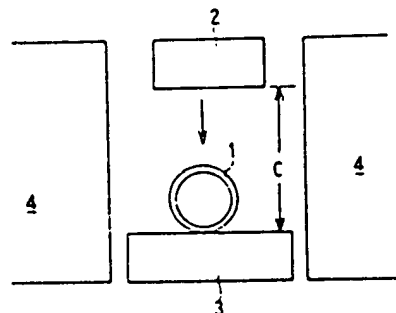
1…合金パイプ、2…自由落下体、3…支持台、4…加熱保持炉。

特許出願人 日本鉱業株式会社  
代理人 井理士 小松 秀 岳  
代理人 井理士 旭 吉  
代理人 井理士 加々又 紀雄

第1図



第2図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**